

AROMATIC COMPOSITION

Patent number: JP53084975
Publication date: 1978-07-26
Inventor: DEIRUKU KARERU KETSUTENESU; KIISU NIKORASU
NIIURANDO
Applicant: BEHEER BV PFW
Classification:
- international: A61K7/46; C07D309/30
- european: C07C121/34C; C07D315/00L6; C11B9/00H2B
Application number: JP19770155464 19771223
Priority number(s): GB19760053707 19761223

Also published as:

 US4288350 (A1)
 NL7714323 (A)
 GB1594579 (A)
 FR2385711 (A1)
 FR2385394 (A1)

more >>

Report a data error he

Abstract not available for JP53084975
Abstract of corresponding document: **US4288350**
Certain dialkyl delta-lactones are disclosed to be useful as perfumery ingredients.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—84975

⑪Int. Cl.²
C 07 D 309/30
A 61 K 7/46

識別記号

⑫日本分類
16 E 41
31 F 0

庁内整理番号
7169—44
2115—46

⑬公開 昭和53年(1978)7月26日

発明の数 6
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭芳香組成物

⑮特 願 昭52—155464

⑯出 願 昭52(1977)12月23日

優先権主張 ⑰1976年12月23日⑱イギリス国
(GB)⑲53707/76

⑳発 明 者 デイルク・カレル・ケツテネス
オランダ国ブッテン・メンネス
トラート13

同 キース・ニコラス・ニーウラン
ド

オランダ国アメルスフオールト
・アインシユタインストラート
14シー

㉑出 願 人 ビー・エフ・ベー・ベヒール・
ベシユトロートン・フエンノツ
トシヤフト

オランダ国アメルスフオールト
・ニューフェルハイズベツグ・
ツイト7

㉒代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

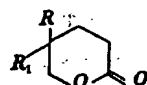
明 細 書

1. [発明の名称]

芳香組成物

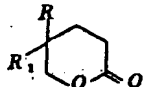
2. [特許請求の範囲]

1. 構造式



(式中R及びR₁は同一又は異なるアルキル若しくはアルケニル基である)を有する置換したγ-バレロラクトンの臭いを修正するに足る量を、他の嗅覚活性材料と組合せて、含有する芳香組成物。

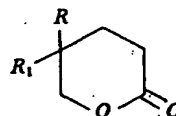
2. 構造式



(式中R及びR₁は炭素数1～8の同一又は異なるアルキル若しくはアルケニル基である)を有する置換したγ-バレロラクトンの臭いを修正するに足る量を、他の嗅覚活性材料と組合せて、含有する芳香組成物。

(1)

3. 構造式

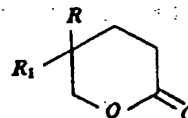


(式中R及びR₁は夫々炭素数が1～8でその合計炭素数が3～10の同一又は異なるアルキル若しくはアルケニル基である)を有する置換したγ-バレロラクトンの臭いを修正するに足る量を、他の嗅覚活性材料と組合せて、含有する芳香組成物。

4. γ-バレロラクトンがγ-エチル-1-ブチル-γ-バレロラクトンである、上記第3項の芳香組成物。

5. γ-バレロラクトンがγ-エチル-γ-1-ブテニル-γ-バレロラクトンである、上記第3項の芳香組成物。

6. 構造式



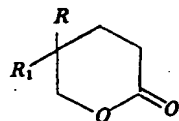
(2)

(式中 R 及び R_1 は夫々炭素数が 1~8 でその合計炭素数が 3~10 の同一又は異なるアルキル若しくはアルケニル基である) を有する置換した δ -パレロラクトンを含み、該 δ -パレロラクトンが適当なキャリア中に配合される香料。

7. δ -パレロラクトンが r -エチル- r - n -ブチル- δ -パレロラクトンである、上記第 6 項の香料。

8. δ -パレロラクトンが r -エチル- r -1-ブテニル- δ -パレロラクトンである、上記第 6 項の香料。

9. 構造式



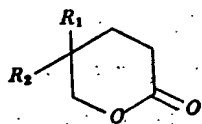
(式中 R 及び R_1 は夫々炭素数が 1~8 で合計炭素数が 3~10 の同一又は異なるアルキル若しくはアルケニル基である) を有する置換した δ -パレロラクトンを嗅覚成分として含む商業試香製品。

(3)

から成る群から選ばれる r 、 r -ジアルキル- δ -ラクトン。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は芳香組成物及びその中に用いるための新規な材料に関するものである。更に詳しくは、本発明は構造式



(式中 R_1 及び R_2 は同一の又は異なるアルキル若しくはアルケニル基である) を有する r 、 r -2 置換- δ -パレロラクトンを嗅覚成分として含有するこのような組成物に関するものである。

有用な香料芳香特性を有する材料に関する探究は絶えず続けられている。これらの材料は天然産の成分におきかわるものとして又は本来のそのものつ匂いが全く新しい芳香物質として探索されている。本発明の目的はコストス油の匂いを思い出させる匂いを有する合成材料を提供することである。

(5)

10. δ -パレロラクトンが r -エチル- r - n -ブチル- δ -パレロラクトンである、上記第 9 項の香料製品。

11. δ -パレロラクトンが r -エチル- r -1-ブテニル- δ -パレロラクトンである、上記第 9 項の香料製品。

12. 該製品が石鹸、洗剤、化粧品、室内脱臭剤及び漂白粉末からなる群の中から選ばれる、上記第 9 項の試香製品。

13. (a) r -メチル- r -プロピル- δ -パレロラクトン、

(b) r -メチル- r -1-プロベニル- δ -パレロラクトン、

(c) r -エチル- r -1-ブテニル- δ -パレロラクトン、

(d) r -プロピル- r -ベンチル- δ -パレロラクトン、

(e) r -プロピル- r -1-ペンテニル- δ -パレロラクトン、

(f) r -ブチル- r -ヘキシル- δ -パレロラクトン、

(g) r -ブチル- r -1-ヘキセニル- δ -パレロラクトン、

(4)

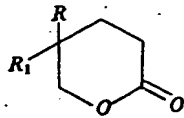
コストス根油はヒマラヤ高地に生育する「サウスリア・ラツパ (Sausurea Lappa)」から得られる精油である。この精油は高級香水に用いられ人の毛髪を思い起させる極めて強く保持力のある匂いを有する。この油は高価であり、常に入手可能とは限らず、そして天然の産物である故にその品質は必ずしも一定ではない。購入できるコストス根油の若干の等級のものはある種の個体にアレルギー作用を生ずることが知られている。従つてそれにおきかわるものが望ましい。

r -ノンラクトンから r -ドデシルラクトンに至る系列のような、若干の r -アルキル- r -ラクトンが芳香成分として用いられることは公知である。その匂いはココ椰子の実の匂いから果物の桃の匂いまでさまざまである。また r -アルキル- r -ラクトンの匂いと僅かに異なるニュアンスの匂いを持つ δ -アルキル- δ -ラクトンも当業で公知である。しかしながらこれらは広く受け入れられるには至っていないようである。知られている限りでは、 r 、 r -ジアルキル- δ -ラクトンは

(6)

その若干の化合物自体は新規なものではないが、芳香化学物質としては知られていない。

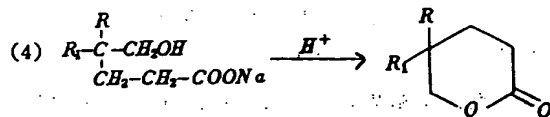
先に述べたように、本発明によつて有用性が見出された γ , γ -置換パレロラクトンは次の構造式を有する。



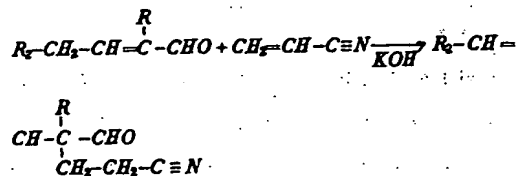
ただし R 及び R_1 は同一の又は異なるアルキル若しくはアルケニル基である。 R 及び R_1 は炭素数 1 ~ 8 が好ましく、その中でも R_1 及び R_1 の炭素数が 1 ~ 8 で合計炭素数が 3 ~ 10 のものが最も好ましい。知られている限りでは、現在までに合成され又は公表されたこの種の化合物は γ , γ -ジエチルパレロラクトン及び γ -エチル- γ -n-ブチルパレロラクトンである。

本発明に従う芳香組成物に有用でかつ新規な上記の式に包含される他の典型的な化合物は γ -メチル- γ -プロピル- δ -パレロラクトン、 γ -

(7)



別法として、上記反応系列の工程(1)を次のようにすることができる。ただし R_2 は水素又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である：



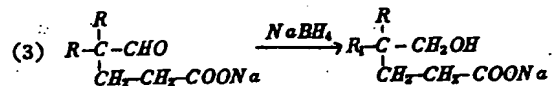
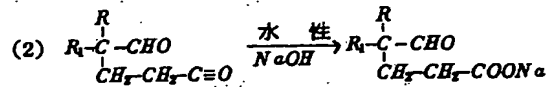
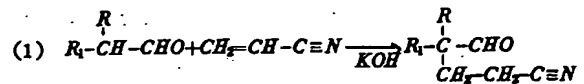
$R_2-CH=CH-$ は上記の R 及び R_1 の定義に適合することが判る。

反応系の工程(3)で $NaBH_4$ によつて行なわれるカルボニル基のヒドロキシ基への還元は水素及びラネーニッケルに用いて行なうこともできる。この方法は置換基の 1 つにおいて $C-C$ 二重結合を水素化することも望まれる時に特に有用である。アルケニル基中の二重結合を保持することが望ましいならば、 $NaBH_4$ が好ましい還元剤である。置

(9)

メチル- γ -1-プロピル- δ -パレロラクトン、 γ -エチル- γ -1-ブチル- δ -パレロラクトン、 γ -プロピル- γ -ペンチル- δ -パレロラクトン、 γ -プロピル- γ -1-ペンチル- δ -パレロラクトン、 γ -ブチル- γ -ヘキシル- δ -パレロラクトン及び γ -ブチル- γ -1-ヘキシル- δ -パレロラクトンである。

この γ , γ -ジアルキル- δ -ラクトンは当業で公知の方法によつてつくられる。次の反応系列は好ましい合成法を表わす。(Bruson and Riesen, J. A. C. S., 66, p56 (1944) 参照) 式中 R 及び R_1 は上記の意味を持つ。



(8)

換基を飽和させる場合は $NaBH_4$ 還元の使用に続いてアルケニル二重結合の水素化を行なうといふ。

γ , γ -ジアルキル- δ -パレロラクトンはそれ自体芳香物質として単独で使用でき又は芳香組成物の成分として使用できる。芳香組成物、という用語は例えば天然油、合成油、アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、ラクトン、エーテル、炭化水素及びその他の種類の化合物を含む化合物の混合物を表わす意味に用いられ、これらは個々の成分の結合した匂いが快い若しくは所望の芳香を生ずるように混合される。このような本発明の組成物又は新規な化合物は必要に応じ分散剤、乳化剤、界面活性剤、エアロゾルプロペラント等をも含むキャリア、ベヒクル又は溶剤に関連して使用できる。

芳香組成物において個々の成分はその特定の嗅覚特性に寄与するが、この組成物の総括的な効果は各成分の効果の和である。こうして、本発明の γ - γ -ジアルキル- δ -パレロラクトンは例えば他の成分又は該成分の組合せが寄与する、嗅覚

(10)

反応を強め又は和らげることによつて、芳香組成物をつくり上げる他の天然又は合成材料の芳香特性を変え、高め又は補強するために使用できる。

γ、γ-ジアルキル-δ-バレロラクトンの有効量は他の成分、その量及び所望の効果などの多くの因子に依存する。0.01~5重量%程度の少量の本発明の化合物を用いて芳香組成物の効果が変えられることが見出された。その使用量は経済上の考慮、最終製品の性質、完成品に望まれる効果及び要求される特定の芳香に依存するであろう。

本明細書に記載の化合物は、洗剤及び石鹸、空間脱臭剤、香水、コロソ、アフターシェイブローション、バスオイル及びバスソルトのような入浴用品、ラッカー、プリリアンチン、ボマード及びシャンプーのような毛髪用品、クリーム、脱臭剤、ハンドローション及びサンクリーンのような化粧品、タルク散粉パウダー、美顔パウダーなどの粉末製品、のような広汎な応用に；例えば漂白剤のような家庭用品におけるマスキング剤に、そして乾磨き及び自動車ワックスのような製品に使用で

(11)

物を20℃に冷却し、そして水75ml中の水酸化硼素ナトリウム13.6g(0.359モル)の溶液を加えた。反応温度は50℃に上つた。1.5時間撹拌を続け、その間温度は再び20℃に降下した。この反応混合物を希塩酸で酸性化した。この油をエーテルで抽出し、水で洗いそして乾燥した。蒸留収量39.5g(78%) γ-メチル-γ-プロピル-δ-バレロラクトン、沸点0.6mmHgで85~86℃； n_D^{20} 1.4599。この油はグリーン様、クマリン様、ココ椰子類似の毛髪臭を生ずる。

実施例 2

γ-エチル-γ-n-ブチル-δ-バレロラクトンの調製

2-(ベータシアノエチル)-2-メチルペンタナルに関し実施例1に記載の方法と同様にして2-エチルヘキサナルとアクリロニトリルから2-(ベータシアノエチル)-2-エチルヘキサナルをつくつた。製品の収率81%；沸点0.5mmHgで112~114℃； n_D^{20} 1.4538。この生成物を、γ-メチル-γ-n-プロピル-δ-バレロ

(15)

きる。

次に実施例について本発明の説明を行なう。

実施例 1

γ-メチル-γ-n-プロピル-δ-バレロラクトンの調製

アクリロニトリル33.1gを2-メチルペンタナル50g(0.499モル)と50%水酸化カリウム溶液1.3gの撹拌した混合物に1時間かけて滴状添加した。反応温度は55℃に保つた。アクリロニトリルを完全に添加した後、この混合物を55℃で3.5時間撹拌し、冷却しエーテルで抽出しそして中性になるまで水で洗つた。乾燥及び溶媒の蒸発後、生成物2-(ベータシアノエチル)-2-メチルペンタナルは0.6mmHgで89~90℃で留出した。収量59.0g(77%)； n_D^{20} 1.4460

2-(ベータシアノエチル)-2-メチルペンタナル50g10.326モル、水酸化カリウム27.3g(0.489モル)及び水150mlの混合物を還流温度で4.5時間撹拌した。この反応混合

(12)

ラクトンに関し、実施例1に記載のようにしてγ-メチル-γ-n-ブチル-δ-バレロラクトンに変えた。収率78%；生成物は沸点0.6mmHgで104~105℃； n_D^{20} 1.4652であり、毛髪様、ラクトン様、コストス様の匂いを示す。

実施例 3

γ-エチル-γ-1-ブテニル-δ-バレロラクトンの調製

実施例1の方法に従つて2-エチル-2-ヘキサナルとアクリロニトリルから2-(ベータシアノエチル)-2-エチル-3-ヘキサナルを調製した。生成物の収率57%、沸点0.6mmHgで、102~112℃、 n_D^{20} 1.4681。この生成物をγ-メチル-γ-n-プロピル-δ-バレロラクトンについて実施例1に記載したと同様にしてγ-エチル-γ-1-ブテニル-δ-バレロラクトンに変えた。生成物の収率67%、沸点1mmHgで104~105℃； n_D^{20} 1.4772。匂い：コストス様、毛髪様、ラクトン様。

(14)

実施例 4

γ-ブチル-γ-1-ヘキセニル-δ-バレロ
ラクトン

実施例1に記載の2-(ベーターシアノエチル)-2-メチルペンタナルの調製と同様な方法で、2-ブチル-2-オクテナルとアクリロニトリルから2-(ベーターシアノエチル)-2-ブチル-3-オクテナルを調製した。生成物の収率38%、沸点0.6mmHgで143~148℃; n_D^{20} 1.4754。実施例1のように鹼化及び還元を行なうと0.4mmHgで沸点125~127℃のγ-ブチルγ-1-ヘキセニル-δ-バレロラクトンが得られる。収率54%; n_D^{20} 1.4754。匂い: 脂肪様、グリーニッシュ様ブチルアルコール臭。

実施例 5

γ-ブチル-γ-η-ヘキシル-δ-バレロラ
クトン

実施例4で調製したようなγ-ブチル-γ-1-ヘキセニル-δ-バレロラクトン9.5g(0.04モル)をチャコール上の10%パラジウムを触媒

(15)

実施例 7

γ-プロピル-γ-1-ペンテニル-δ-バレ
ロラクトンの調製

実施例1と同様な方法で2-プロピル-2-ヘプタナルとアクリロニトリルからγ-プロピル-δ-1-ペンテニル-δ-バレロラクトンを調製した。0.6mmHgで沸点118~120℃の2-(ベーターシアノエチル)-2-プロピル-3-ヘプタナルの収率38%; n_D^{20} 1.4640。この中間体からの0.4mmHgで沸点107~110℃のγ-プロピル-γ-1-ペンテニル-δ-バレロラクトンの収率40%; n_D^{20} 1.4749。

実施例 8

γ-プロピル-γ-η-ペンテニル-δ-バレロ
ラクトン

実施例5と類似の方法で実施例7のγ-プロピル-γ-1-ペンテニル-δ-バレロラクトンを水素化することによりγ-プロピル-γ-η-ペンテニル-δ-バレロラクトンを調製した。収率94

(17)

としてエタノール100ml中で常圧で水素化した。理論量の水素を吸収した後、触媒を濾過によつて除いた。蒸留後の収量、0.4mmHgで沸点130~132℃のγ-ブチル-γ-η-ヘキシル-δ-バレロラクトン7.5g(78%); n_D^{20} 1.4652。匂い: コスタス様、脂肪様、毛髪様。

実施例 6

γ, γ-ジエチル-δ-バレロラクトンの調製

実施例1と同様な方法で2-プロピル-2-ヘプタナルとアクリロニトリルからγ-プロピル-δ-1-ペンテニル-δ-バレロラクトンを調製した。1.5mmHgで沸点100~101℃の中間体2-(ベーターシアノエチル)-2-エチルブタナル72%の収率72%; n_D^{20} 1.4502。この中間体からの0.8mmHgで沸点93~94℃のγ, γ-ジエチル-δ-バレロラクトンの収率78%; n_D^{20} 1.4650。匂い: 果物様、ラクトン様、クマリン様。

(16)

%, 0.5mmHgでの沸点116~118℃; n_D^{20} 1.4647。

匂い: 脂肪様、ラクトン様、イリス様、コスタス様。

実施例 9

γ-エチル-γ-η-ブチル-δ-バレロラ
クトンを含む香料組成物

100g	γ-ブチルシクロヘキシルアセテート
10	グラノニトリル
10	シクラメンアルデヒド
20	トリシクロ[5.2.1.0 ^{2,6}]dec-3-en-8-yl アセテート
5	メチルクマリン
50	ヒマラヤナギ油
45	クマリン
10	イソオイゲノール
10	オイゲノール
20	mousse d'arbre, décolorée
10	ウンデシレンアルデヒド 10%溶液
10	メチルノニルアセトアルデヒド 10%溶液

(18)

- 20g ジヒドロミルセノール
- 60 グラニオール
- 40 シトロネオール
- 80 ベンジルサリシレート
- 30 2-メチル-3-(4-エチル-1-ブチルフェニル)プロパノール
- 10 エチルバニリン-10%溶液
- 10 インドール及びヒドロシトロネールのシツフ塩基-10%塩基
- 100 2-ヘキシル-3-カルボメトキシシクロペンタノン
- 50 4-(及び3)(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセンカルボアルデヒド
- 55 ベンゾフェノン
- 10 トリクロロメチルフェニルカルビニルアセテート
- 50 ムスクトロン
- 20 3, 5, 5, 6, 8, 8-ヘキサメチル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-アセトフェノン
- 10 ヒドロキシシトロネール及びメチルアントラニレートのシツフ塩基
- 5 メチル-ベーターナフチルケトン

(19)

- 15g シス-3-ヘキセルイソブチレート
- 75 パートフィクス カー (Verlofix Cocur) (IFF)
- 45 4-(及び3)(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセンカルボアルデヒド
- 75 6-オキサ-1, 1, 2, 3, 3, 8-ヘキサメチル-2, 3, 5, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1H-ベンズ(F)インデン
- 30 ベチベリルアセテート
- 15 ガンマ-エチル-ガンマ-1-ブテニル-デルター-バレロラクトン
- ガンマ-エチル-ガンマ-1-ブテニル-デルター-バレロラクトン15gの添加は、はつきりした望ましい相違を生じ、その効果は動物皮革様の方向を向く。

特許出願人 ビー・エフ・ペー・ベヒール・ベシユトローテン・フエンノットシャフト

代理人 井理士 湯 浅 恭 三 (外2名)

(21)

- 20g アセトアルデヒドのベーターフェニルエチルエチルエーテル
- 5 メチレンジオキシフェルブタノン
- 15 2-メチル-3-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)プロパノール
- 10 1-エチル-1-β-ブチル-β-バレロラクトン

900.7

この混合物への1-エチル-1-β-ブチル-β-バレロラクトン(10g)の添加は、極めてはつきりした望ましい相違を生じ、その効果は動物性ラクトン様の方向に向う。

実施例 10

ガンマ-エチル-ガンマ-1-ブテニル-デルター-バレロラクトンを含む香料組成水(男性用香料)

- 375g ベルガモット油
- 150g アセチル化したグワヤク木油
- 150g ガンマ-メチルリオノン
- 15g メチル-3, 6-ジメチルレゾルシレート
- 55g 2-ヘキシル-3-カルボメトキシシクロペンタノン

(20)

手続補正書

昭和53年 月 日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和52年特許願第155464号

2. 発明の名称

芳香組成物

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所

名称 ビー・エフ・ペー・ベヒール・ベシユトローテン・フエンノットシャフト

4. 代理人

住所 東京都千代田区大塚2丁目2番1号
新大塚ビル206号室

氏名 (2770) 井理士 湯 浅 恭 三

5. 補正の対象

明細書の〔発明の詳細な説明〕の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書を次のように訂正する。

頁	行	誤	正
17	6	δ-1-ペンテニ ル	γ-1-ペンテニ ル
20	末	ペンタン	ペンタノン
21	6	セン、カルボアル デヒド	センカルボアルデ ヒド
21	9	ペンズ(F)	ペンズ(f)

以 上